

NOVEL POLYMERIZATION PROCESS

Patent Number: JP57034101
Publication date: 1982-02-24
Inventor(s): TSUBAKIMOTO TSUNEO; others: 03
Applicant(s): NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD
Requested Patent: ☐ JP57034101
Application Number: JP19800109296 19800811
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F2/10; C08F220/02
EC Classification:
Equivalents: JP1595184C, JP2019122B

Abstract

PURPOSE: To improve productivity and operability, by radical-polymerizing monomers in an aqueous solution in a vessel having a plurality of agitating shafts while granulating a hydrated gel-like polymer which forms as the polymerization progresses by a shearing force given by the rotation of the agitating shafts.

CONSTITUTION: In the radical polymerization, in an aqueous solution, of a monomer component which, when polymerized in an aqueous solution, forms a crosslinked structure and becomes a hydrated gel-like polymer, e.g., a monomer mixture comprising acrylic acid and ethylene glycol; said polymerization is carried out by using a polymerization vessel having a plurality of rotary agitating shafts, such as a double-arm kneader, preferably, in the presence of a nonionic surfactant and/or polyethylene glycol. The radical polymerization in an aqueous solution is continued while a hydrated gel-like polymer formed with the progress of the polymerization is granulated by a shearing force given by the rotation of the agitating shafts. This makes it possible to obtain hydrated gel-like polymer particles having excellent fluidity, uniform particle size and easiness in handling.

12 公開特許公報 (A)

昭57-34101

51 Int. Cl.³
C 08 F 2.10
220 02

識別記号

庁内整理番号
7102 4J
7308 4J

43 公開 昭和57年(1982)2月24日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 7 頁)

54 新規重合方法

21 特 願 昭55-109296
22 出 願 昭55(1980)8月11日
72 発 明 者 橋本恒雄
豊中市新千里北町2丁目10番4
号
72 発 明 者 下村忠生
豊中市新千里西町2丁目9番11

号
72 発 明 者 入江好夫
西宮市高座町12番10-704号
72 発 明 者 増田善彦
吹田市中の島町4番10号日本触
媒化学工業株式会社川面寮内
71 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社
大阪市東区高麗橋5丁目1番地
74 代 理 人 山口剛男

明 細 書

1. 発明の名称

新規重合方法

2. 特許請求の範囲

1. 水溶液重合により架橋構造を形成し含水ゲル状重合体となる単量体を複数の回転攪拌軸を有する容器内で、重合の進行に伴い生成する含水ゲル状重合体を該攪拌軸の回転による切断力により細分化しながらラジカル水溶液重合する事の特徴とする新規重合方法。
2. 複数の回転攪拌軸を有する容器が双筒型ニードラーである特許請求の範囲才1項記載の新規重合方法。
3. 単量体として、アクリル酸及びメタアクリル酸並びにそれらのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、アクリルアミド並びにメタアクリルアミドからなる群より選ばれた1種又は2種以上の単量体(A)と分子内に重合性二重結合を2個以上有する炭素性単量体(B)とからなり、単

量体(B)に対して炭素性単量体(B)が0.001～50モル%の比率である単量体混合物を用いる特許請求の範囲才1項記載の新規重合方法。

4. 単量体の初期水溶液濃度が10～50重量%である特許請求の範囲才1項記載の新規重合方法。
5. 水溶液重合により架橋構造を形成し含水ゲル状重合体となる単量体を複数の回転攪拌軸を有する容器内で、重合の進行に伴い生成する含水ゲル状重合体をノニオン系界面活性剤及び/又はポリエチレングリコールの存在下で該攪拌軸の回転による切断力により細分化しながらラジカル水溶液重合する事の特徴とする新規重合方法。
6. 複数の回転攪拌軸を有する容器が双筒型ニードラーである特許請求の範囲才5項記載の新規重合方法。
7. 単量体として、アクリル酸及びメタアクリル酸並びにそれらのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、アクリルアミド並びにメタアク

リルアミドからなる群より選ばれた1種又は2種以上の単量体(A)と分子内に重合性二重結合を2個以上有する架橋性単量体(B)とからなり、単量体(A)に対して架橋性単量体(B)が0.001~50モル%の比率である単量体混合物を用いる特許請求の範囲才5項記載の新規重合方法。

8. 単量体の初期水溶液濃度が10~50重量%である特許請求の範囲才5項記載の新規重合方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規重合方法に関するものである。更に詳しくは、重合により架橋構造を形成する単量体をラジカル水溶液重合する方法に関するものである。

従来、アクリルアミドやアクリル酸又はその塩などを主成分とする架橋重合体は大量の水分を吸収し保持する作用やイオン交換能やキャレート能を有する事が知られており、衛生用品、農薬用土壌改良剤、脱水利、イオン

交換樹脂、改質剤などの多くの用途に利用されている。これらの架橋重合体の製法としては、単量体水溶液を水溶性溶媒中で逆相乳化又は懸濁させて重合する方法や、単量体水溶液を注型重合する方法などが知られている。しかしながら逆相乳化重合法や逆相懸濁重合法では多量の有機溶剤を取り扱うために防災上危険であり、また作業員に対する毒性の問題も生じる。一方、単量体水溶液を注型重合する方法では有機溶剤を用いない点は前者よりも優れているが、重合中の反応熱の除去のために重合装置が複雑かつ高価になる。また生成した含水ゲル状重合体から水分を除き乾燥された状態の架橋重合体を得るためには、含水ゲル状重合体を機械的に細分化して表面積を増大させて乾燥させる工程を必要とする。この含水ゲル状重合体を機械的に細分化する方法としては切削、押出等の方法があるが、いずれの場合も含水ゲル状重合体が強いゴム状弾性を有するため多大のエネルギーを要する等の問題がある。

本発明者は架橋重合体の製法に関して従来性

及び作業性に優れた方法を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達したものである。

即ち才1の発明は、水溶液重合により架橋構造を形成し含水ゲル状重合体となる単量体を複数の回転攪拌軸を有する容器内で、重合の進行に伴い生成する含水ゲル状重合体を該攪拌軸の回転による剪断力により細分化しながらラジカル水溶液重合する事を特徴とする新規重合方法に関するものである。

また才2の発明は、水溶液重合により架橋構造を形成し含水ゲル状重合体となる単量体を複数の回転攪拌軸を有する容器内で、重合の進行に伴い生成する含水ゲル状重合体をノニオン系界面活性剤及び/又はポリエチレングリコールの存在下で該攪拌軸の回転による剪断力により細分化しながらラジカル水溶液重合する事を特徴とする新規重合方法に関するものである。

本発明で用いられる単量体は、水溶液重合により架橋構造を形成し含水ゲル状重合体となるものである。架橋構造としては水溶性単量体と分子内

に重合性二重結合を2個以上有する架橋性単量体との共重合による架橋構造でもよい、アジゲン、セルロース、ポリビニルアルコール等の親水性高分子の存在下で水溶性単量体を水溶液重合することによつて重合と同時にグラフト結合やコンプレックスを形成することによる架橋構造でもよい。

水溶性単量体としては、たとえばアクリル酸及びメタアクリル酸並びにそれらのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、アクリルアミド、メタアクリルアミド、アクリロニトリル、2-ヒドロキシエチル、メタ)アクリレート、アクリル酸メチル、マレイン酸等を選択することができ、これらのうちの1種又は2種以上を用いることができる。

架橋性単量体としては、たとえばエチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、プロピレンジアミン、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン及びマンタエリスリトールのジアクリレート又はジメタアクリレート、トリメチ

ローラプロパン及びペンタエリスリトールのトリ
アクリレート又はトリメタアクリレート、ペンタ
エリスリトールのテトラアクリレート又はテトラ
メタアクリレート、N,N'-メチレンビスアクリル
アミド、N,N'-メチレンビスメタアクリルアミド、
イソシアヌル酸トリアル等挙げることができる。
これらのうちの1種又は2種以上を用いることが
できる。

このような単量体のなかでも本発明では、アク
リル酸及びメタアクリル酸並びにそれらのアルカ
リ金属塩又はアンモニウム塩、アクリルアミド並
びにメタアクリルアミドからなる群より選ばれた
1種又は2種以上の単量体(A)と分子内に重合性二
重結合を2個以上有する架橋性単量体(B)とからな
り、単量体(A)に対して架橋性単量体(B)が0.001~
50モル%の比率である単量体混合物が特に好ま
しいものである。架橋性単量体(B)としては前記架
橋性単量体の中から1種又は2種を用いることが
できる。この際架橋性単量体(B)の使用量が単量体
(A)に対して0.001モル%未満であれば得られる

る。ニーダーを使用するに於ては、二本の回転
撹拌軸を互いに逆方向に等速又は不等速で回転し
て使用する。等速の場合は二本の回転撹拌軸の回
転半径は互いに重なりあり部分を有する状態で使
用し、不等速の場合は二本の回転撹拌軸の回転半
径は互いに重ならない状態で使用する。回転撹拌
軸はシグマ型、S型、パンバリー型あるいは魚尾
型などのいずれも使用できる。

本発明で用いられる重合容器は、重合中ラジカ
ル重合反応に対して不活性な雰囲気を保つ様に上
部にフタを付け重合容器内を不活性気体で置換す
る事が好ましい。重合中、重合反応熱のために蒸
発する水分を凝縮するため遠流冷却器を重合容器
上部に設けてもよく、あるいは不活性ガスを重合
容器内に導入して水分を系外に放出する様にして
もよい。また単量体水溶液を加熱したり、重合中
の重合熱の一部を除去する目的で重合容器にジャ
ケットを設ける事が好ましい。

本発明で単量体をラジカル水溶液重合するため
の水溶性ラジカル重合開始剤としては公知のもの

含水ゲル状重合体が柔らかく粘着性を有するため、
機械的な剪断力を受けても粘着しあつて塊状とな
り細分化されにくい。また50モル%を超える場
合には得られる架橋重合体の吸水性やイオン交換
能が低くなる。

本発明に用いられる単量体水溶液の初期濃度は
~~用いられる単量体の種類や水溶性ラジカル重合開~~
~~始剤の種類と量等を考慮して適宜定めることができ~~
~~るが、通常10~50重量%であることが好ま~~
しい。この範囲内の濃度であれば、重合の進行に
伴い生成する含水ゲル状重合体が撹拌軸の回転に
よる剪断力により容易に細分化され、また重合温
度の調節も容易に行うことができる。

本発明で用いられる複数の回転撹拌軸を有する
容器は、単量体を水溶液重合する時に重合の進行
に伴い生成する含水ゲル状重合体に回転撹拌軸の
回転により剪断力を与え得るものである事が必要
である。回転撹拌軸は複数個である事が必要で、
その様な容器としてたとえば双筒型ニーダー（以
下単にニーダーという。）の様な装置が挙げられ

る。例えば過硫酸塩、過酸化水素、水
溶性ラジカル化合物等を挙げることができ、これら
を単独で用いてもよく、あるいはこれらと亜硫酸塩、
亜硫酸水素塩、チオ硫酸塩、シニアスコルビン酸、
オキソ酸等とを組み合わせてレッドックス系開始剤
として用いてもよい。

本発明の方法に従つて重合する手順の一例を以
てると、フタを有するニーダー中に単量体の水溶液
を導入し、必要に応じて系を窒素等の不活性気体
で置換し、水溶性ラジカル重合開始剤を添加して、
常温あるいはより〜70℃に加熱して重合を開
始させ、重合の進行に伴い生成する含水ゲル状重
合体をニーダーの両側の回転による剪断力で細分
化しながら重合を完結する方法を挙げることがで
きる。勿論本発明の範囲がこの例により限定され
るものではない。

このようにして本発明の重合方法に基づいて水
溶液重合を行えば、反応器中には細分化されてし
てそれぞれの粒子内に架橋構造を有する含水ゲル
状重合体粒子が得られる。粒子径は反応条件によ

り異なるが、通常3mm以下のものを得ることが出来る。得られた含水ゲル状重合体粒子は粒子相互間の粘着性が少ないのみならず重合容器の内壁や攪拌翼からの離脱性も極めて良好で、しかも流動性がよく、重合容器からの取出しや乾燥工程を必要とする場合の取扱いが極めて容易である。従つて該ゲル状重合体粒子を重合容器から取り出すには、重合容器を傾斜あるいは転倒せしめて流し出すか、または回転攪拌軸の他に重合容器底部にスクリーンを設けて押出す等の方法により容易に行うことができる。

本発明を実施するに当たつて、重合容器中にノニオン系界面活性剤及びノ又はポリエチレングリコールを共存させておくことにより重合時の作業性が改良され、収率の調整が容易になり、また得られる含水ゲル状重合体粒子の取扱いも容易になる。

このようなノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフエノールエーテル、ソルビタ

ン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアソルエステル、オキシエチレンオキシプロピレンプロツク共重合体、シヨ喜脂肪酸エステル等を挙げることができる。またポリエチレングリコールとしては広い範囲の分子量のものを用いることができるが、400~1,000,000の範囲のものが好ましい。これらのノニオン系界面活性剤及びポリエチレングリコールの中から1種又は2種以上を用いることができる。

ノニオン系界面活性剤及びノ又はポリエチレングリコールの添加量はこれらの種類および添加する時期により異なるが、単量体に対して0.01~20重量%が好ましい。ノニオン系界面活性剤及びノ又はポリエチレングリコールの添加方法は単量体水溶液にあらかじめ添加しておいてもよく、重合が開始したのち連続又は不連続に重合容器中に添加してもよく、あるいはこれらの添加方法を適宜組み合わせてもよい。

ノニオン系界面活性剤及びノ又はポリエチレン

グリコールの添加方法、時期及び量を通宜選択することにより、得られる含水ゲル状重合体粒子の収率をほぼ均一に調整することができる。また、このようにして得られた含水ゲル状重合体粒子は重合後放置して冷却された状態になつても粒子同士の粘着性が小さく、乾燥工程等で接触金属面に対する付着もなく、また加圧された状態でも粒子同士が粘着して大きな塊となりにくく、良好な作業性を示す。

このような本発明に基づく重合に際して、有機物や無機物の微粉末、粉末あるいは繊維等の物質を重合に先だつて予め単量体水溶液に添加することができ、又重合の途中で添加することもできる。このようにして添加された物質は得られた含水ゲル状重合体の粒子中又はその表面に均一分散しており、このような含水ゲル状重合体の粒子や該重合体の乾燥物の性能を通宜調整することもできる。

本発明の方法によれば、重合の進行に伴い生成する含水ゲル状重合体を細分化するため攪拌の所

要動力が非常に小さくて済み、かつ重合反応の終了時に架橋構造を有する含水ゲル状重合体の粒子が一様に得られ、しかも該粒子の粒径がほぼ均一であるという利点を有している。このことは、注型重合等で得られた塊状の含水ゲル状重合体をローダー等を用いて機械的に粗砕して砕く方法では多大の攪拌所要動力を必要とし、また均一な細分化物は得られないことに比べてよくべきことである。

また本発明の方法では重合の進行とともに生成する含水ゲル状重合体が細分化されて表面積が大きくなるので、重合に伴なり反応熱は含水ゲル状重合体粒子表面からの水分の蒸発によつて有効に除去され、反応の制御は極めて容易である。従つて重合速度を大きくして生産性を上げることも可能である。これに対して従来の注型重合法では反応器の伝熱面積を大きくすることが困難であるため、重合反応の速度が大きい場合には除熱が不十分になり、得られる重合体の品質が低下するばかりでなく重合反応中に突沸等の好ましくない現象

が起こることさえある。さらに、架橋剤量が多い場合、注型重合法では強じんな含水ゲルが生成して機械的に解砕する時に多大なエネルギーが必要であるのに対し、本発明の方法では架橋剤量が多い場合でも極めて容易に含水ゲル状重合体の粒子が得られる。

また本発明の重合方法では、重合中に絶えず系の攪拌が行なわれているため単量体水溶液の初期濃度が高い範囲にある場合でも、水分が蒸発して単量体が析出しその部分が未反応になるという注型重合や膜状重合の際に見られる現象が見られず、高い重合反応率が得られる。そして注型重合法では含水ゲルの内部と表面部では重合温度に差があり、そのため重合度や重合反応率が不均一になりやすい傾向が見られたが、本発明の方法は常に攪拌された条件下で重合反応を行うものであるため、均一な物性値を持つ架橋重合体を得られ、例えば吸収剤として用いた場合には水可溶分が少なく吸収能も高いという利点を有している。

本発明の重合方法によつて得られた含水ゲル状

重合体の粒子は、このままで吸収剤、保水剤、イオン交換樹脂、吸着剤などとして用いる事も充分可能であるが、乾燥して水分を除いた方が取扱い上好ましい。本発明の重合方法によつて得られた含水ゲル状重合体の粒子は乾燥を非常に容易に行なう事が出来る利点を有している。注型重合法等によつて得られた含水ゲルをそのまま加熱乾燥しても表面積が小さいため内部の水分を除く事は困難であるのに対し、本発明によつて得られた含水ゲル状重合体の粒子は表面積が大きく、熱風乾燥等により短時間で容易に乾燥される。

このようにして含水ゲル状重合体の粒子を乾燥して得られた架橋重合体はそのまま粗粒状で、あるいは粉砕して粉体として、吸収剤、保水剤、イオン交換樹脂、吸着剤、乾燥剤等として用いられ、優れた吸水能、保水能、イオン交換能、吸着能等を発揮する。

以下本発明の方法を実施例及び比較例により更に詳しく説明する。

実施例 1

内容積 2 L、開口部 160 mm × 150 mm、深さ 135 mm、月根の回転径 70 mm のシグマ型月根を 2 本有するジャケット付きステンレス製双筒型ねつか機（ニーダー）にふたを付け、このニーダー中に 7.5 モル % が苛性ソーダにより中和された部分中和アクリル酸 39.9 g、 N' -メチレンビスアクリルアミド 1 g（部分中和アクリル酸に対して 1.4 モル %）および水 600 g からなる単量体水溶液（水溶液濃度 40 重量 %）を送入し、窒素ガスを吹き込み反応系内を窒素置換した。次いで 2 本のシグマ型月根をそれぞれ 67 および 56 r.p.m. の速度で回転させ、ジャケットに 35℃ の温水を通して加熱しながら重合開始剤として過硫酸アンモニウム 0.45 g と亜硫酸水素ナトリウム 0.45 g を添加した。重合開始剤を添加して 15 分後に重合が開始した。単量体水溶液は重合の進行に伴い柔らかい含水ゲル^{ゲル}を生成し、攪拌軸の回転により次第に細分化された。重合開始剤を添加して 35 分後に反応系内の温度は 53℃ に達し、含水

ゲル状重合体は約 5 mm の径の細粒に細分化されていた。さらに攪拌を続け、重合開始剤添加 100 分後にフタをはずし、ニーダーを傾斜させると含水ゲル状重合体の細粒化物は流動性が良好で自然に流れ落ち、取り出しが容易であつた。またニーダー内の機面や月根には付着物はほとんどなかつた。

得られた含水ゲル状重合体の細粒化物の平均粒径は約 2 mm であつた。この細粒化物を 50 メッシュ金網上におき、200℃ の温度で 60 分間熱風乾燥した。乾燥物の水分含有率は 2 重量 % であつた。この乾燥物を振動ミルを用いて粉砕し、得られた粉体（以下、吸収剤 (I) という。）の吸収能を次の方法により測定した。吸収剤 (I) 0.2 g を不織布製のティーバッグ式袋（40 mm × 150 mm）に均一に入れ、0.9 重量 % 食塩水に浸漬し、3 分後及び 5 分後の重量をそれぞれ測定した。ティーバッグ式袋のみを浸漬した場合の吸収重量をブランクとし、次式に従つて吸収剤 (I) の吸収倍率を求めた。この結果を表 1 表に示した。

$$\text{吸収倍率} = \frac{\text{吸収後の重量(g)} - \text{ブランク(g)}}{\text{吸収剤の重量(g)}}$$

次に吸収剤(1) 0.5 g を 1000 ml の脱イオン水中に分散し、30分間攪拌後、6 濾紙で濾過し、濾液の固形分を測定して次式に従って水可溶分を求めた。

$$\text{水可溶分(重量\%)} = \frac{\text{濾液の重量} \times \text{濾液の固形分(重量\%)}}{0.5}$$

比較例 1

内容積 2 L、開口部 100 mm × 100 mm、深さ 200 mm のジャケット付きステンレス製直方体容器に実施例 1 と同一の組成の単量体水溶液 1000 g を入れ、窒素ガスを吹き込み反応系内の窒素置換を行なった。次にジャケットに 35 °C の温水を通して加熱し、実施例 1 と同様の重合開始剤を添加し、静置塊状重合を行なった。重合開始剤を添加して 15 分後に重合が開始し、単量体水溶液は重合の進行に伴い柔らかい含水ゲル状になった。重合開始剤添加後 25 分にゲル内部の温度は 100 °C を超え、突沸を起こした。さらに 60 分間静置

な塊状の含水ゲルのままであった。開始剤添加後 33 分には含水ゲルの温度は 75 °C になった。さらに攪拌を続け、重合開始剤を添加して 100 分後にフタをはずし、ニーダーを傾斜したが含水ゲルは塊状で攪拌羽根に付着したままであり、取り出しが困難であった。この塊状の含水ゲル状重合体を取り出して実施例 1 と同様の条件下で真空乾燥したところ、乾燥物の水分を 5 % 以下にするためには 200 °C の熱風で約 6 時間乾燥する必要があった。

得られた乾燥物を実施例 1 と同様に粉砕して粉体(以下、比較吸収剤(2)という。)とし、実施例 1 と同様にして吸収倍率及び水可溶分を測定して才 1 表に示した。才 1 表に示した如く、架橋性単量体を含まない単量体の水溶液をニーダー内で混練しながら水溶液重合して得た重合体は水可溶性で、吸収剤として不適であった。

し、含水ゲル状重合体を取り出した。得られた約 100 mm × 100 mm × 80 mm の含水ゲル状重合体は柔らかく、容器内壁からの離型性が悪く、取り扱いが困難であった。この含水ゲル状重合体を水分 5 重量 % 以下に乾燥するためには、200 °C の熱風で約 5 時間乾燥する必要があるであった。

得られた乾燥物を実施例 1 と同様に粉砕して粉体(以下、比較吸収剤(1)という。)とし、実施例 1 と同様にして吸収倍率及び水可溶分を測定して才 1 表に示した。才 1 表に示した如く、静置塊状重合によつて得られた比較吸収剤(1)は水可溶分の割合が多く、吸収倍率も低かった。

比較例 2

N, N'-メチレンビスアクリルアミドを用いない他は実施例 1 と同様にして重合を行なった。重合開始剤を添加して 15 分後に重合が開始し、重合の進行に伴い全体が柔らかい含水ゲル状になった。しかし重合がさらに進行し、含水ゲル状重合体が攪拌軸の回転によりはげしく混練されてもほとんど細分化されず、粘着性のある柔らかい大き

才 1 表

	吸 収 倍 率 3分後	5分後	水可溶分 (重量%)
吸収剤(1)	4.1	4.2	4.8
比較吸収剤(1)	2.5	3.0	3.8
(2)	—	—	100

実施例 2

内容積 10 L、開口部 240 mm × 220 mm、深さ 260 mm、羽根の回転径 110 mm のシグマ型羽根を 2 本有するジャケット付きステンレス製双腕型ねつか機(ニーダー)にふたを付け、このニーダー中にアクリルアミド 1250 g、アクリル酸カリウム 485 g、N, N'-メチレンビスアクリルアミド 15 g (アクリルアミドとアクリル酸カリウムの合計に対して 0.44 モル%) および水 3250 g からなる単量体水溶液(水溶液濃度 35 重量%) を送入し、窒素ガスを吹き込み反応系内を窒素置換した。

次に2本のシグマ型羽根をそれぞれ44および24 r.p.m.の速度で回転させ、ジャケットに40℃の温水を通して加熱しながら重合開始剤として35%過酸化水素水溶液2.5gとレーアスコルビン酸0.03gを添加した。重合開始剤添加後1分で重合が開始し、単量体水溶液は重合の進行に伴い柔らかい含水ゲルを形成し、攪拌軸の回転により次第に細分化された。重合開始剤を添加して15分後に反応系内の温度は64℃に達し、含水ゲル状重合体は約3mmの径の細粒に細分化されていた。さらに攪拌を続け、重合開始剤添加100分後にふたをはずし、ニーダーを傾斜させると含水ゲル状重合体の細粒化物は流動性が良好で自然に流れ出した。ニーダー内の壁面や羽根には付着物はほとんどなかった。得られた含水ゲル状重合体の細粒化物の平均粒径は約1.5mmであつた。この細粒化物を50メッシュ金網上におき、200℃の温度で50分間熱風乾燥した。得られた乾燥物(以下、保水剤(1)という。)は粒状で、水分含有率は2重量%、水可溶分は2重量%であつた。

9(アクリル酸ナトリウムに対して10.8モル%)を用いた以外は実施例1と同様にして重合を行なつた。単量体水溶液は、重合の進行に伴い攪拌軸の回転により塊状の解砕された粒状の塊状ゲルを形成した。重合開始剤添加100分後には細粒状になつており、ふたをはずしてニーダーを傾斜させると該細粒化物は流動性が良好で自然に流れ落ち、取り出しが容易であつた。またニーダー内の壁面や羽根には付着物はほとんどなかった。得られた含水ゲル状重合体の細粒化物の平均粒径は約1mmであつた。この細粒化物を実施例1と同様にして乾燥、粉碎を行ない、架橋重合体の粉体を得た。

この粉体1.8gを1.5重量% C₂Cl₂水溶液37mlに添加して混合した後、過剰の溶液に3%シュウ酸ソーダ0.2mlを添加した。溶液は白濁したり沈殿を生じたりすることなく、従つてカルシウムイオンを含まない事を示した。これにより得られた架橋重合体がカルシウムイオン補足能を有する事が明らかである。

保水剤(1)0.5gと建築用砂7号100gを混合し、100メッシュ金網上にのせ、この混合物が飽和するまで水道水を注水し、20℃65%RHの条件下に放置し、保水量の経日変化を調べた。この混合物の保水量変化と、比較のため建築用砂のみを用いた場合の保水量変化を才2表に示した。

才 2 表

	注水後	3日後	4日後	6日後	8日後
保水剤(1)+砂	70g	43g	25g	12g	9g
砂のみ	30g	9g	1g	0	0

また、重合終了時に得られた平均粒径約1.5mmの含水ゲル状重合体の細粒化物を保水剤(1)の代りに使い、同様に建築用砂と混合した混合物について保水量の経日変化を調べたところ、保水剤(1)を用いた場合と同様の傾向が得られた。

実施例 2

単量体としてアクリル酸ナトリウム340gを用い、N,N'-メチレンビスアクリルアミド60

実施例 3

実施例1において、重合開始剤添加20分後にポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート(RLB 14.9のノニオン系界面活性剤)4.0gを添加した以外は実施例1と同様にして重合を行なつた。反応系内の温度は重合開始剤を添加して35分後に54℃に達し、含水ゲル状重合体は約8mmの径の粒子となつた。また重合開始剤添加100分後に実施例1と同様にしてニーダーより取り出した所、流動性は非常に良好であり、ニーダー内の付着物は全くなかつた。得られた含水ゲル状重合体の粒状物の平均粒径は約5mmであつた。またこの粒状物1gを1mmのメッシュシリンダーに入れ、ゴム袋で包をしたのち倒立させて24時間放置した。24時間後に袋をとると粒状物は再び流動性を示し、粒子どうしの粘着はほとんどなかった。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社
代理人 山口 剛 男

